

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-180890

(43)Date of publication of application : 12.07.1996

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 06-334589

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 20.12.1994

(72)Inventor : ICHINO TOSHIHIRO
TAKESHIMA MIKIO
TAKESHITA YUKITOSHI
IWAZAWA AKIRA
YAMAMOTO FUMIO

(54) SEPARATOR COMPOSITE FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a separator composite for fuel cell which has high proton conductivity and is usable at high temperature.

CONSTITUTION: This separator composite for fuel cell contains a fluorinated organic acid in the pore of a fluorinated polymer porous sheet. Examples of the polymer porous sheet include a one manufactured by drawing a fluorinated polymer, and examples of the fluorinated organic acid include fluorinated organic carboxylic acid or fluorinated organic sulfonic acid.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A separator complex for fuel cells containing fluorination organic acid in a hole of a fluorination polymers porous sheet.

[Claim 2]A separator complex for fuel cells, wherein the fluorination organic acid according to claim 1 is fluorination organic carboxylic acid or fluorination organic sulfonic acid.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the separator complex for fuel cells applicable to the fuel cell which uses hydrogen, alcohol, hydrocarbon, etc. as fuel which ion conductivity was high and was excellent in heat resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art]The energy conversion efficiency of a fuel cell is high, and it is in the limelight as a clean and efficient power plant from hardly taking out toxic substances, such as a sulfur oxide and nitrogen oxides. The phosphoric acid type fuel cell which uses phosphoric acid for an electrolyte is mentioned to what development is following most, there is no characteristics degradation of the electrolysis solution by carbon dioxide like an alkaline electrolytic solution fuel cell, and the hydrogen which reformed hydrocarbon and methanol is made to fuel. The polyelectrolyte type fuel cell which uses a polymer electrolyte for an electrolyte has which miniaturizable advantage, and research and development are done briskly. Ion conductivity high about the proton which participates in the electrode reaction of a fuel cell is required of such a polymer electrolyte. Now, as a polymer electrolyte, the fluorination polymers which have a sulfonic group at the end are made into a matrix, and the thing of composition of having impregnated with water into this matrix is used suitably. In a such type polymer electrolyte, the portion of a sulfonic group condenses to mesh shape in a low-polar fluorination polymers phase. The structure which carried out phase separation is presented into this fluorination polymers phase, by impregnating a mesh shape sulfonic group flocculation part in water, the proton of a sulfonic group is hydrated and ionized and the ion conduction path of proton conductivity is formed. Ionization of a sulfonic group is promoted for the powerful electronic suction nature of a fluorine atom, and high proton conductivity can be acquired. The function to which it is efficient to an electrolyte and it is made to move the ion relevant to a reaction by inter-electrode is required, in the above-mentioned fuel cell, a proton is moved and the electric charge accompanying an electrode reaction is also carried simultaneously. In the case of the phosphoric acid type fuel cell, make phosphoric acid hold to silicon carbide / fluoro-resin impalpable powder Plastic solid, and this complex makes a proton conduct, and the duty of the separator which divides an anode and a negative electrode is achieved. On the other hand, in the case of the polyelectrolyte type fuel cell, the polymer electrolyte itself has achieved the duty of both a proton conductor and a separator.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]About the phosphoric acid type fuel cell, since the proton conductivity of phosphoric acid was low, it had the fault that big current could not be taken out. On the other hand, although the hydrogen manufactured from hydrocarbon alcohol was mainly used for the fuel of a fuel cell, carbon monoxide was contained as a by-product and there was a problem that an electrode catalyst carried out poisoning with carbon monoxide, and the characteristic of a fuel cell fell substantially. The problem of such electrode catalyst poisoning can ease preferably not less than 100 ** of operating temperatures of a fuel cell by using not less than 150 **, and can operate a fuel cell suitably. However, in the fuel cell using

the above-mentioned water impregnating type polymer electrolyte, since the boiling point of water was 100 **, such an operating condition was not able to be applied. this invention is made in view of such the actual condition, and comes out. The purpose has high ** and it is in providing the separator complex for fuel cells which can be used at an elevated temperature.

[0004]

[Means for Solving the Problem]If this invention is outlined, this invention is an invention about a separator complex for fuel cells, and contains fluorination organic acid in a hole of a fluorination polymers porous sheet.

[0005]In order to attain the aforementioned purpose, this invention persons had high proton conductivity, and as a result of stepping up examination efforts wholeheartedly that an usable separator structure object should be realized at an elevated temperature, they resulted in realization of a separator complex with which it is satisfied of these demands.

[0006]Hereafter, this invention is explained concretely. As a mode of operation of this invention, said fluorination organic acid is characterized by being fluorination organic carboxylic acid or fluorination organic sulfonic acid. In the above separator structure objects, fluorination organic acid which conducts a proton has high proton conductivity according to an electronic suction effect of a fluorine atom. Even if the boiling point of fluorination organic acid is generally high and it uses it above 100 **, there is little evapotranspiration of organic acid and it can be used at a not less than 150 ** elevated temperature depending on a presentation of organic acid.

Therefore, it is possible to operate a fuel cell at an elevated temperature, without carrying out special control, such as application of pressure and moisture control, and electrode catalyst poisoning by carbon monoxide can be reduced by high temperature operation.

[0007]Since a porosity film which consists of fluorination polymers is used for a separator holding these fluorination organic acid, compatibility with fluorination organic acid can be good, and a lot of fluorination organic acid can be impregnated with it.

[0008]The boiling point of organic acid applicable to a polymer electrolyte for fuel cells of this invention needs to be a far high temperature in a liquid state at an operating temperature of a fuel cell. Although the boiling point differs from the melting point of organic acid demanded with operating temperature of a fuel cell, Some organic acid which fulfills such conditions is various, and a fluoride substitution product of aliphatic series or aromatic carboxylic acid, sulfonic acid, and phosphoric acid with a suitable molecular weight or a fluoride substitution product of these derivatives is mentioned. In order to obtain predetermined melting point and boiling point, two or more organic acid may be mixed, or other compounds may be mixed with organic acid and the melting point and the boiling point may be adjusted.

[0009]As an example of fluorination organic acid, a fluoride substitution product of organic acid with structure of $H_{2n \text{ of } C_{n+1}}CO_2H$ (n is a positive integer) is mentioned, and a degree of

disassociation of organic acid improves in connection with a number which replaced hydrogen of an alkyl group by fluoride. Organic acid which replaced especially all hydrogen of an alkyl group by fluoride has the outstanding degree of proton dissociation. When an acid radical is a sulfonic group, organic acid has the high degree of proton dissociation, and the degree of proton dissociation in which fluorinated organic sulfonic acid is very expensive is obtained. For example, a fluoride substitution product of organic acid with structure of $H_{2n \text{ of } C_{n+1}}SO_3H$ (n is a positive

integer) is mentioned. The degree of proton dissociation increases in connection with the number of fluoride substitution, and sulfonic acid which replaced especially all hydrogen of an alkyl group by fluoride is known as super-strong acid with protogenic [higher than sulfuric acid].

[0010]Fluorination organic acid and good fluorination polymers of compatibility are used for polymers used for a substrate of a separator complex of this invention. For example, poly (tetrafluoroethylene), poly (propylene hexafluoride), polyvinylidene fluoride, etc. which replaced a part or all of hydrogen of aliphatic series or aromatic hydrocarbon polymers by fluoride are mentioned. A halogenide of these polymers, a derivative, etc. may be sufficient. These polymers may be used independently and may be composite-ized by other polymers, a blend,

copolymerization, graft polymerization, etc. Heat-resistant high aromatic polyimide; aromatic polyamide; aromatic polyester; a fluoride substitution product of aromatic benzimidazole, etc. can use conveniently.

[0011] A usual method may be sufficient as a manufacturing method of a porosity polymers separator of this invention, for example, the following technique is mentioned. First, by extending a sheet of polymers greatly, a highpolymer sheet is torn selectively and the production of a separator base material sheet can form a countless detailed hole. a void content, a size of a hole, etc. are controlled by changing conditions, such as a degree of extension, speed, and temperature, — it can carry out. Polymers which mixed a foaming agent may be fabricated at a suitable temperature, and a detailed hole may be formed. Next, a method of making it immersed into fluorination organic acid to which heat melting of the porosity highpolymer sheet which was carried out in this way and produced was carried out, and impregnating with fluorination organic acid into this extension sheet is mentioned. Vacuum impregnation which is filled with fluorination organic acid fused after placing a porosity highpolymer sheet into a vacuum, and is impregnated with it is also a suitable method.

[0012]

[Example] Although an example explains this invention in more detail below, this invention is not limited to these examples.

[0013] 10g straight-chain-shape fluorination alkyl carboxylic acid $C_7F_{15}CO_2H$ expressed with the following chemical formula (** 1) as example 1 fluorination organic acid was taken, and heating and melting made it 180 ** among a nitrogen atmosphere. Next, the Gore-Tex membrane by Gore-Tex which extended and produced poly (tetrafluoroethylene) (50 micrometers in thickness.) By being immersed into said fluorination organic acid which fused aperture 1.0micrometerphi and 70% of a void content, and holding at 180 ** for 1 hour, fluorination organic acid was impregnated into the polymer film, and the separator complex for fuel cells was produced. The weight content of the fluorination organic acid in the obtained separator composite sheet was 68%. When the proton conductivity of this separator composite sheet was measured more by the alternating-current-impedance method, in 150 **, it was $8 \times 10^{-2} S/cm$.

[0014] 10g straight-chain-shape fluorination alkyl-sulfonic-acid $C_4F_9SO_3H$ expressed with the following chemical formula (** 2) as example 2 fluorination organic acid was taken, and heating and melting made it 180 ** among a nitrogen atmosphere. Next, when the separator composite sheet was produced like Example 1, the weight content of fluorination organic acid was 65%. When proton conductivity was measured by the alternating-current-impedance method, in 150 **, they were 0.9 S/cm.

[0015]

[Effect of the Invention] By this invention, proton conductivity is high and the separator complex for fuel cells which can be used at an elevated temperature can be provided so that clearly [in the above explanation].

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-180890

(43) 公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 8/02

P

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平6-334589

(22) 出願日 平成6年(1994)12月20日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 市野 敏弘

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72) 発明者 竹島 幹夫

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72) 発明者 竹下 幸俊

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用セパレータ複合体

(57) 【要約】

【目的】 プロトン伝導性が高く、高温で利用できる燃料電池用セパレータ複合体を提供する。

【構成】 フッ素化高分子多孔質シートの空孔中にフッ素化有機酸を含有する燃料電池用セパレータ複合体。高分子多孔質シートの例には、フッ素化高分子を延伸して作製したものがあり、フッ素化有機酸の例には、フッ素化有機カルボン酸、又はフッ素化有機スルホン酸がある。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素化高分子多孔質シートの空孔中にフッ素化有機酸を含有することを特徴とする燃料電池用セパレータ複合体。

【請求項 2】 請求項 1 記載のフッ素化有機酸が、フッ素化有機カルボン酸あるいはフッ素化有機スルホン酸であることを特徴とする燃料電池用セパレータ複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水素、アルコール、炭化水素などを燃料にする燃料電池に適用できる、イオン伝導性が高く、耐熱性に優れた燃料電池用セパレータ複合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池はエネルギー変換効率が高く、硫黄酸化物、窒素酸化物などの有害物質をほとんど出さないことから、クリーンで高効率な発電装置として脚光を浴びている。最も開発が進んでいるものに、りん酸を電解質に使用したりん酸型燃料電池が挙げられ、アルカリ性電解液燃料電池のように炭酸ガスによる電解液の特性低下がなく、炭化水素やメタノールを改質した水素を燃料にできる。また、電解質に高分子電解質を使用した高分子電解質型燃料電池は、コンパクト化が可能などの利点があり、研究開発が盛んに行われている。このような高分子電解質には、燃料電池の電極反応に関与するプロトンについて高いイオン伝導性が要求される。現在、高分子電解質としては、スルホン酸基を末端に有するフッ素化高分子をマトリクスとし、該マトリクス中に水を含浸させた構成のものが好適に用いられている。このようなタイプの高分子電解質では、低極性のフッ素化高分子相の中にスルホン酸基の部分が網目状に凝集し、該フッ素化高分子相中に相分離した構造を呈しており、水を網目状スルホン酸基凝集部に含浸することによりスルホン酸基のプロトンを水和・電離してプロトン伝導性のイオン伝導パスが形成される。更に、フッ素原子の強力な電子吸引力のためにスルホン酸基の電離が促進されて高いプロトン伝導性を得ることができる。電解質には、反応に関連するイオンを電極間で高効率で移動させる機能が要求され、上記の燃料電池ではプロトンを移動させ同時に電極反応に伴う電荷も運ぶ。りん酸型燃料電池の場合は、炭化ケイ素／フッ素樹脂微粉末成形体にりん酸を保持させ、この複合体がプロトンを伝導させると共に正極と負極を分けるセパレータの役目を果たしている。一方、高分子電解質型燃料電池の場合は、高分子電解質自体がプロトン伝導体とセパレータ両方の役目を果たしている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 りん酸型燃料電池については、りん酸のプロトン伝導度が低いため大きな電流を取り出せないという欠点を有していた。一方、燃料電

池の燃料には炭化水素・アルコールから製造した水素が主に使われているが、副生成物として一酸化炭素を含有しており、一酸化炭素により電極触媒が被毒して燃料電池の特性が大幅に低下するという問題があった。このような電極触媒被毒の問題は、燃料電池の運転温度を 100℃以上、好ましくは 150℃以上にすることにより緩和でき、燃料電池を好適に運転することができる。しかしながら、上記水含浸型高分子電解質を用いた燃料電池では、水の沸点が 100℃であるため、このような運転条件を適用することができないでいた。本発明は、このような現状にかんがみてなされたものであり、その目的は、プロトン伝導性が高く、高温で使用できる燃料電池用セパレータ複合体を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明を概説すれば、本発明は燃料電池用セパレータ複合体に関する発明であって、フッ素化高分子多孔質シートの空孔中にフッ素化有機酸を含有することを特徴とする。

【0005】 前記の目的を達成するため、本発明者らは、高いプロトン伝導性を持ち、高温で使用可能なセパレータ構造体を実現すべく鋭意検討努力を重ねた結果、これらの要求を満足するセパレータ複合体の実現に至った。

【0006】 以下、本発明を具体的に説明する。本発明の実施の態様としては、前記フッ素化有機酸が、フッ素化有機カルボン酸又はフッ素化有機スルホン酸であることを特徴とする。前記のようなセパレータ構造体では、プロトンを伝導するフッ素化有機酸がフッ素原子の電子吸引効果により高いプロトン伝導度を有する。また、フッ素化有機酸の沸点は一般に高く、100℃以上で使用しても有機酸の蒸散は少なく、有機酸の組成によっては 150℃以上の高温で使用することができる。したがって、加圧、水分調整など特別な制御をすることなしに燃料電池を高温で運転することが可能で、高温運転で一酸化炭素による電極触媒被毒を低減することができる。

【0007】 また、これらフッ素化有機酸を保持するセパレータにはフッ素化高分子からなる多孔質フィルムを使用しているため、フッ素化有機酸との親和性がよく、多量のフッ素化有機酸を含浸することができる。

【0008】 本発明の燃料電池用高分子電解質に適用できる有機酸は、燃料電池の運転温度で液体状態で、沸点ははるかに高い温度である必要がある。燃料電池の動作温度により要求される有機酸の沸点・融点は異なるが、このような条件を満たす有機酸には様々なものがあり、適当な分子量を持つ脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸、スルホン酸、りん酸のフッ素置換体あるいはこれらの誘導体のフッ素置換体などが挙げられる。また、所定の融点・沸点を得るため、複数の有機酸を混合したり、有機酸と他の化合物を混合して融点・沸点を調整してもよい。

【0009】フッ素化有機酸の例として、 $C_n H_{2n+1} C O_2 H$ (n は正の整数)の構造を持つ有機酸のフッ素置換体が挙げられ、アルキル基の水素をフッ素に置換した数に伴い、有機酸の解離度は向上する。特にアルキル基の水素をすべてフッ素に置換した有機酸は優れたプロトン解離度を有する。また、酸基がスルホン酸基の場合には有機酸は高いプロトン解離度を有し、フッ素化された有機スルホン酸は非常に高いプロトン解離度が得られる。例えば、 $C_n H_{2n+1} S O_3 H$ (n は正の整数)の構造を持つ有機酸のフッ素置換体が挙げられ、フッ素置換数に伴いプロトン解離度は増加し、特にアルキル基の水素をすべてフッ素に置換したスルホン酸は、硫酸より高いプロトン供与性を持つ超強酸として知られている。

【0010】本発明のセパレータ複合体の基材に使用される高分子には、フッ素化有機酸と親和性の良いフッ素化高分子が用いられる。例えば、脂肪族あるいは芳香族炭化水素高分子の水素の一部あるいはすべてをフッ素に置換したポリ(四フッ化エチレン)、ポリ(六フッ化プロピレン)、ポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。また、これら高分子のハロゲン化物、誘導体などでもよい。更に、これら高分子は単独で用いてもよいし、他の高分子とブレンド、共重合、グラフト重合などにより複合化してもよい。また、耐熱性の高い芳香族ポリイミド；芳香族ポリアミド；芳香族ポリエステル；芳香族ベンゾイミダゾールのフッ素置換体などが好適に用いることができる。

【0011】本発明の多孔質高分子セパレータの製造方法は通常の方法でよく、例えば次の手法が挙げられる。まずセパレータ基材シートの作製は、高分子のシートを大きく延伸することにより、高分子シートが部分的に引き裂かれて無数の微細な孔を形成することができる。延伸の度合い、速度、温度などの条件を変えることにより、空孔率、孔の大きさなどを制御することができる。また、発泡剤を混入した高分子を適当な温度で成形して、微細な空孔を形成してもよい。次にこのようにして作製した多孔質高分子シートを加熱溶解させたフッ素

化有機酸中に浸漬させ、該延伸シート中にフッ素化有機酸を含浸させる方法が挙げられる。また、多孔質高分子シートを真空中に置いた後溶解したフッ素化有機酸を注いで含浸させる真空含浸も好適な方法である。

【0012】

【実施例】以下に本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0013】実施例 1

フッ素化有機酸として次の化学式(化1)で表される直鎖状フッ素化アルキルカルボン酸 $C_7 F_{15} C O_2 H$ を 10 g とり、窒素雰囲気中 180℃ に加熱・溶解させた。次にポリ(四フッ化エチレン)を延伸して作製したゴアテックス社製ゴアテックスメンブレン(厚さ 50 μm、孔径 1.0 μmφ、空孔率 70%)を溶解した前記フッ素化有機酸中に浸漬し、180℃ で 1 時間保持することにより、ポリマーフィルム中にフッ素化有機酸を含浸して、燃料電池用セパレータ複合体を作製した。得られたセパレータ複合体シート中のフッ素化有機酸の重量含量は 6.8% であった。よりこのセパレータ複合体シートのプロトン伝導度を交流インピーダンス法により測定したところ、150℃ において $8 \times 10^{-2} S/cm$ であった。

【0014】実施例 2

フッ素化有機酸として次の化学式(化2)で表される直鎖状フッ素化アルキルスルホン酸 $C_4 F_9 S O_3 H$ を 10 g とり、窒素雰囲気中 180℃ に加熱・溶解させた。次に実施例 1 と同様にセパレータ複合体シートを作製したところ、フッ素化有機酸の重量含量は 6.5% であった。また、プロトン伝導度を交流インピーダンス法により測定したところ、150℃ において $0.9 S/cm$ であった。

【0015】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明により、プロトン伝導性が高く、高温で利用できる燃料電池用セパレータ複合体を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 岩沢 晃

東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日本電信電話株式会社内

(72)発明者 山本 二三男

東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日本電信電話株式会社内